 ©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

# Über die Chlorhydrine des Butenylglycerins.

Von **Heinrich Zikes.**

(Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium des Prof. A. Lieben.)

Nachdem das Butenylglycerin von Lieben[1] und Zeisel bei Condensationsversuchen der Aldehyde erhalten wurde, unternahm ich es über Anrathen des Herrn Prof. Lieben, einige Chlorhydrine dieser Verbindung darzustellen und zu untersuchen.

Die Bereitungsweise des Butenylglycerins geschah übereinstimmend mit den Angaben obiger Arbeit, indem Acetaldehyd durch Condensation in Crotonaldehyd, dieser durch Reduction in das Gemenge von Butyl- und Crotonylalkohol überführt wurde.

Aus Letzterem erhielt ich durch Bromaddition und nachherige Zersetzung mit Wasser Butenylglycerin. Als ich dieses rein erhalten hatte, ging ich an die Untersuchung seiner Chlorhydrine.

Butenylmonochlorhydrin. Die Darstellung dieses Körpers führte ich mit kleinen Abänderungen so durch, wie sie Berthelot[2] für Monochlorhydrin des gewöhnlichen Glycerins angibt.

In eine an der einen Seite zugeschmolzene Glasröhre wurden ungefähr 5 Grm. Butenylglycerin gebracht und in dieses Salzsäuregas mit der Vorsicht geleitet, dass die unabsorbirt gebliebene Gasmenge durch ein Chlorcalciumrohr geführt wurde.

Schon nach kurzem Einleiten färbte sich die auf 100° erwärmte Flüssigkeit zusehends dunkler und nach ungefähr 6 bis 8 Stunden war sie mit Chlorwasserstoff gesättigt; hierauf wurde das Rohr zugeschmolzen und durch 36 Stunden im Thermostaten auf 100° erhitzt.

---

[1] Monatshefte für Chemie 1880, p. 818.

[2] Ann. chim. phys. [3] 41, p. 296; Ann. chem. pharm. 88, S. 311; 92, S. 302.

Als nach Wiederholung dieser Operationen die bedeutend dünnflüssiger gewordene Substanz mit destillirtem Wasser aus dem Rohre in einen Kolben überleert worden war, wurde sie mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, dann filtrirt und sogleich mit Äther ausgeschüttelt, wodurch Butenylmonochlorhydrin von dem unzersetzt gebliebenen Butenylglycerin, welches in einer später zu schildernden Weise wieder regenerirt wurde, getrennt werden konnte.

Der Äther wurde über dem Wasserbade abgedunstet, der Rückstand im Vacuum vollständig getrocknet und destillirt.

Bei dieser Destillation, die unter 30 Mm. Druck erfolgte, fing ich Fractionen zwischen 100° und 140° auf.

Das letzte Destillat erwies sich als Hauptfraction und ging ein grosser Theil der ersten drei Fractionen nach öfterer Fractionirung in diese über, wobei am Schlusse (bei 5 Grm. Butenylglycerin) Fraction 100—114 : 0·42 Grm.; 114—118 : 0·83 Grm.; 118—135 : 0·57 Grm.; 135—140 : 2·2 Grm. wog.

Die Analyse der Hauptfraction ergab folgende Zahlen:

I. Analyse 0·2119 Grm. Substanz lieferte 0·2992 $CO_2$ und 0·1376 $H_2O$.

II. Analyse 0·1860 Grm. Substanz lieferte 0·2632 $CO_2$ und 0·1202 $H_2O$.

III. Analyse 0·1746 Grm. Substanz lieferte 0·2013 Ag Cl.

IV. Analyse 0·1513 Grm. Substanz lieferte 0·1722 Ag. Cl.

Daher in 100 Theilen:

| | I. | II. | III. | IV. | für Monochlorhydrin $C_4H_9O_2Cl$ berechnet: |
|---|---|---|---|---|---|
| C. | .38·51 | 38·60 | — | — | 38·56 |
| H | 7·22 | 7·18 | — | — | 7·23 |
| O | — | — | — | — | 25·7 |
| Cl | — | — | 28·46 | 28·15 | 28·51 |

Die durch die Analyse gefundenen Zahlen stimmen daher mit denen, die die Theorie für $C_4H_9O_2Cl$ verlangt, ganz gut und erweisen diese Fraction als einen Körper von der mitgetheilten Formel.

Die Fraction 100—114° enthielt 34·7%, die nächste 31·5%, die der Hauptfraction vorausgehende 29·8% Chlor.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Wie man aus diesen Zahlen sieht, weichen die Chlorgehalte nicht viel von einander ab; zieht man andererseits den grossen Unterschied in der Siedetemperatur in Betracht, so ist es sehr wahrscheinlich, dass neben etwas Butenyldichlorhydrin namentlich in der tiefstsiedenden Fraction mehrere isomere Butenylmonochlorhydrine bei der Darstellung entstanden sind. In Folge allzu geringer Substanzmenge war es mir jedoch nicht möglich, die Fractionirung fortzusetzen, so dass ich mich auf die weitere Untersuchung der Fraction 135—140° beschränken musste.

Für diese fand ich bei 28 Mm. Druck den Siedepunkt 134—136° (corr.) und das specifische Gewicht bei 17°, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur = 1·2324.

Sie stellt eine ölige farblose Flüssigkeit von süsslichem Geschmacke, angenehm aromatischem Geruche dar, die in Wasser löslich und mit Alkohol und Äther mischbar ist.

Die Regenerirung des Butenylglycerins aus der bei Darstellung des Butenylmonochlorhydrins erwähnten, mit Äther ausgeschüttelten Flüssigkeit geschah in der Weise, dass die wässerige Lösung auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft, hierauf unter öfterem Zusatz von Alkohol und Filtriren das Chlorbarium entfernt, der Alkohol durch zeitweises Hinzufügen von Wasser und Abdampfen gleichfalls vertrieben, endlich der syrupdicke Rückstand unter der Luftpumpe getrocknet wurde.

Der Rückstand zeigte die Consistenz des Butenylglycerins und konnte zu einer neuen Verarbeitung Verwendung finden, obgleich er noch immer etwas Chlorbarium enthielt.

Butenylepichlorhydrin. Es existiren zur Darstellung des gewöhnlichen Dichlorhydrins, aus dem durch Einwirkung von Alkalien Epichlorhydrin erhalten wird, hauptsächlich zwei Methoden.

Die eine von Reboul[1] stellt Dichlorhydrin durch Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemenge gleicher Volumtheile Glycerin und Eisessig dar, die andere von Carius[2] respective Claus und Nahmacher[3] sucht diese Verbindung durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Glycerin zu erhalten.

[1] Ann. chim. phys. [3] 60; Jahresberichte 1860, S. 456.

[2] Carius, Ann. chem. pharm. 124, S. 222.

[3] Deutsch-chem. Gesellsch. 1872, S. 353; Ann. chem. pharm. 168, S. 42.

Ich entschied mich bei der Rohdarstellung von Butenyldichlorhydrin, von dem aus ich zu Butenylepichlorhydrin gelangen wollte, für die erste Methode, da mich bei dem Verfahren von Carius die beträchtliche Menge schwefelhältiger Nebenproducte, wie ich sie während der Untersuchung des gewöhnlichen Dichlorhydrins erhalten hatte, abhielt, diese Methode, obwohl sie die kürzere ist, bei Butenylglycerin anzuwenden.

Bei der Darstellung verfuhr ich folgendermassen: In einen Kolben wurden Butenylglycerin und Eisessig zu gleichen Volumtheilen gebracht, das Gemenge durchgeschüttelt und Salzsäuregas in die auf dem Wasserbade erhitzte Lösung geleitet. Als die Absorption vollendet war, was in der Regel bei ungefähr 15 bis 18 Grm. nach zehnstündigem Einleiten erfolgte, wurde der Inhalt des Kolbens im Vacuum destillirt und bei 26 Mm. Druck Fractionen von 30 bis über 126° aufgefangen, wobei die Fraktionen von 30 bis 100° lediglich Eisessig enthielten.

Von den höher siedenden Destillaten (bei 17·7 Grm. Butenylglycerin) betrug die Fraction 100 — 118° = 7·7 Grm.; 118—126° = 14·75 Grm.; über 126° = 1·22 Grm.

Als ich nun versuchte, aus diesen Destillaten Butenylepichlorhydrin darzustellen, zeigte sich, dass Fraction 118—126°, obwohl sie weitaus das Hauptproduct der Einwirkung war und doch zum grössten Theile Butenyldichlorhydrin sein sollte, fast gar keine Ausbeute an Butenylepichlorhydrin ergab, während die nächst niedere eine ganz gute Ausbeute lieferte.

Als ich mich hierauf durch eine Chlor- und Essigsäurebestimmung von der Zusammensetzung der Hauptfraction überzeugen wollte, fand ich Zahlen, die für ein Gemenge von Aceto- und Diacetomonochlorhydrin sprechen.

Die Bestimmung wurde in der Weise durchgeführt, dass 0·4148 Grm. der Substanz mit 80 Cc. Bariumhydroxydlösung (vom Titre 0·01633) in einem Silberkolben durch Kochen am Rückflusskühler verseift und das überschüssige Bariumhydroxyd mit Salpetersäure (vom Titre 0·0127) zurücktitrirt wurde.

Um die Menge des etwa an der Kolbenwandung anhaftenden Bariumcarbonats, die sonst für die Bestimmung verloren gegangen wäre, zu erfahren, wurde der Kolben mit 20 Cc. Salzsäure (vom Titre 0·0365) ausgespült und diese mit Ammoniak (vom Titre

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

0·0185) zurücktitrirt. Es wurde 45·6 Cc. Salpetersäure und 17·9 Cc. Ammoniak verbraucht.

In der mit Salpetersäure neutralisirten Lösung machte ich die Chlorbestimmung.

Die Analyse ergab für die Menge des Chlorsilbers = 0·4347 Grm.

Aus diesen Daten berechnen sich 25·92% Chlor und 36·98% Essigsäure.

Durch die schlechte Ausbeute an Butenyldichlorhydrin veranlasst, versuchte ich zu erfahren, ob nicht die Temperatur während der Erwärmung für dessen Darstellung von Belang sei.

Zu diesem Behufe brachte ich die Fraction 118—126° mit einem gleichen Volumen Eisessig in einen Kolben, setzte einen Rückflusskühler auf, und erwärmte diesmal während des Einleitens von Chlorwasserstoff über freiem Feuer; als ich hierauf den Inhalt im Vacuum destillirte, fand ich schon bei der ersten Destillation, dass fast Alles unter 118° überging.

Hiedurch sah ich meine obige Ansicht bestätigt und verwerthete diese Beobachtung bei den späteren Bereitungen.

Aus der Fraction 100—118° wurde Butenylepichlorhydrin dargestellt:

In ein tubulirtes, mit einem Kühlrohr verbundenes Retörtchen wurde die Substanz gebracht und der Tubus mittelst eines Korkes, durch den ein bis auf den Boden der Retorte reichendes Thermometer ging, verschlossen.

Es wurde gelinde im Ölbade erwärmt und successive Ätznatron, und zwar etwas mehr als der berechneten Menge entspricht, also auf 8 Grm. Substanz 2·5 Grm. Ätznatron eingetragen, hierauf wurde stärker erhitzt, wobei die Destillation bei 110° begann und die Hauptmenge zwischen 120—130° überging.

In der Vorlage fanden sich zwei Schichten: eine ölige schwere und eine wässerige, leichtere Schichte, die von der ersteren abgehoben wurde.

Das Öl wurde mittelst frisch geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und dann bei gewöhnlichem Drucke fractionirt.

Hier fing ich Fractionen zwischen 122 bis über 140° auf. Schon nach dreimaliger Fractionirung ging fast Alles zwischen 125—128° über; die andern Fractionen waren sehr klein; über

140° verblieb im Verhältniss zur Hauptmenge ein beträchtlicher Rückstand.

Die Ausbeute war überhaupt keine besonders gute, indem sich auch hier, ähnlich wie bei der Darstellung von gewöhnlichem Epichlorhydrin, über die Hälfte des Butenyldichlorhydrins in Butenylglycerin verwandelte. Um dieses Butenylglycerin aus dem Retortenrückstande zu erhalten, wurde derselbe zunächst in einem ziemlich geräumigen Kolben mit der zwanzigfachen Menge Wasser durch längere Zeit erhitzt, bis die letzten Spuren von öligen Chloriden zersetzt waren.

Nachdem der Kolbeninhalt in eine Glasschale überleert, hier das Wasser abgedampft und durch öftern Zusatz von fast absolutem Alkohol und Filtriren das Chlornatrium beinahe vollständig entfernt worden war, wurde der Alkohol durch Kochen mit Wasser vertrieben, der Rückstand unter der Pumpe getrocknet. In dieser Form konnte er zu einer Neuverarbeitung Verwendung finden.

Die Analyse der Epichlorhydrin-Hauptfraction ergab:

I. Analyse 0·1892 Grm. Substanz gaben 0·3116 Grm. $CO_2$ und 0·1119 Grm. $H_2O$.

II. Analyse 0·2512 Grm. Substanz gaben 0·4117 Grm. $CO_2$ und 0·1476 Grm. $H_2O$.

III. Analyse 0·244 Grm. Substanz gaben 0·3278 Grm. AgCl.

IV. Analyse 0·184 Grm. Substanz gaben 0·2442 Grm. AgCl.

Dies entspricht:

| | I. | II. | III. | IV | für $C_4H_7OCl$ berechnet: |
|---|---|---|---|---|---|
| C. | .44·86 | 44·71 | — | — | 45·07 |
| H | 6·56 | 6·53 | — | — | 6·58 |
| O. | — | — | — | — | 15·02 |
| Cl | — | — | 33·23 | 32·82 | 33·33 |

Diese Zahlen stimmen hinreichend mit den berechneten Werthen überein, so dass man diesen Körper als reines Epichlorhydrin betrachten kann.

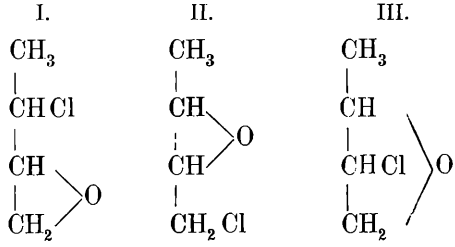
Den Siedepunkt fand ich bei 125·5 (corr.) (herausragender Faden = 116°; unc. Thermometerstand = 123°; auf 0° red. Barometerstand = 738 Mm.).

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Das specifische Gewicht bei 15° bezogen auf Wasser von derselben Temperatur betrug = 1·098.

Es war mir in Folge zu geringer Substanzmenge unmöglich, Versuche zur Aufhellung der Constitution des Butenylepichlorhydrins auszuführen.

Dieselbe muss einer der folgenden drei Formeln entsprechen:




von welchen ich Nr. II mit Rücksicht auf den Siedepunkt für die wahrscheinlichste halte.

Butenyldichlorhydrin. Das Dichlorhydrin des bekannten Glycerins wird dargestellt, indem Epichlorhydrin mit rauchender Salzsäure[1] versetzt oder Salzsäuregas in kühlgehaltenes Epichlorhydrin geleitet wird.

Die zweite Methode ist die einfachere, da man nur trockene Luft durch das erhaltene Gemenge zu leiten braucht, um einen zur fractionirten Destillation geeigneten Körper zu erhalten.

Zur Darstellung des Butenyldichlorhydrins wurde daher die letztere angewendet.

In einen früher gewogenen Peligot'schen Apparat wurden 2·6415 Grm. Epichlorhydrin gebracht, dieser mit einem kleinen gewogenen Schutzröhrchen verbunden und sehr langsam trockenes Salzsäuregas durch die in Eis gekühlten Apparate geleitet.

Die Absorption war ziemlich energisch und wurde bis zur Gewichtsconstanz fortgesetzt.

Die Zunahme betrug nach dem Durchleiten von Luft 0·8786, statt 0·9053. Das erhaltene Product wurde in einen Kolben überleert und im Vacuum destillirt, wo bei Weitem der grösste Theil zwischen 104—107° bei 30 Mm. Druck überging. Ein sehr geringer Rückstand verblieb im Kolben.

---

[1] Ann. chim. phys. [3] 60, p. 1 ff.; Jahresberichte 1860, S. 458.

Die Analyse ergab:

I. Analyse 0·2352 Grm. Substanz lieferten 0·291 Grm. $CO_2$ und 0·12 Grm. $H_2O$.

II. Analyse 0·2236 Grm. Substanz lieferten 0·2742 Grm. $CO_2$ und 0·1139 $H_2O$.

III. Analyse 0·1706 Grm. Substanz lieferten 0·3417 Grm. AgCl.

IV. Analyse 0·1946 Grm. Substanz lieferten 0·3892 Grm. AgCl.

Daher in 100 Theilen:

| | I. | II. | III. | IV. | für $C_4H_8OCl_2$ berechnet: |
|---|---|---|---|---|---|
| C.. | 33·71 | 33·45 | — | — | 33·57 |
| H. | 5·65 | 5·65 | — | — | 5·59 |
| O. | — | — | — | — | 11·19 |
| Cl | — | — | 49·53 | 49·49 | 49·65 |

Die gefundenen Zahlenwerthe stimmen mit denen, die sich für das gesuchte Dichlorhydrin berechnen, und kann der erhaltene Körper der Formel $C_4H_8OCl_2$ entsprechend zusammengesetzt betrachtet werden.

Den Siedepunkt fand ich bei 30 Mm. Druck zwischen 105 bis 107°, als Werth für das specifische Gewicht bei 16°, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur = 1·274.

Das so erhaltene Dichlorhydrin stellt eine ölige farblose Flüssigkeit von eigenthümlich aromatischem Geruche dar, die sich ziemlich schwer in Wasser, in Alkohol und Äther aber in allen Verhältnissen löst.

---

Schliesslich sei es mir gestattet, in Erfüllung einer angenehmen Pflicht dem Herrn Prof. Lieben, meinem hochverehrten Lehrer, für die förderlichen Rathschläge, die er mir während der Ausführung dieser Arbeit in der liebenswürdigsten Weise hat zu Theil werden lassen, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

---